

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 04-247067

(43) Date of publication of application : 03.09.1992

(51) Int.Cl.

C07D207/335  
C07D233/64  
C07D277/28  
C07D307/52  
C07D403/06  
G03C 7/42

(21) Application number : 03-012090

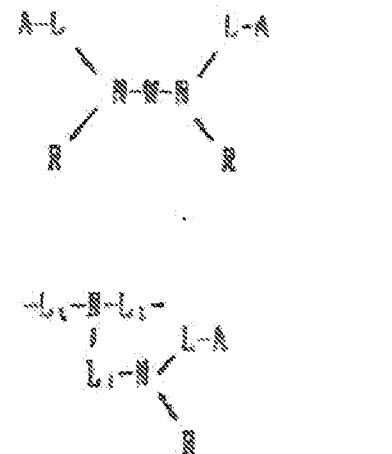
(71) Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing : 01.02.1991

(72) Inventor : OKADA HISASHI  
YAGIHARA MORIO**(54) AMINE COMPOUND HAVING HETERO CYCLIC GROUP****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a new amine compound useful as a sequestering agent, especially an oxidizing agent to be used in the field of silver halide sensitive material, e.g. a bleaching agent for sensitive material.

**CONSTITUTION:** The compound of formula I [A is imidazolyl, thiazolyl, furyl or pyrrolyl; R is H or A-L (L is alkylene); W is ≥2C alkylene, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or group of formula II (L<sub>1</sub> is ≥2C alkylene)]. The compound can be produced by hydrogenating an amine compound and an imidazole, thiazole, furyl or pyrrole having carbonyl group in a solvent such as water or alcohol in the presence of a catalyst (e.g. Pd supported on active carbon) at 0–100° C.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-247067

(43)公開日 平成4年(1992)9月3日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 序内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 07 D 207/335           |      | 7019-4C |     |        |
| 233/64                   | 105  | 7252-4C |     |        |
| 277/28                   |      | 7019-4C |     |        |
| 307/52                   |      | 7729-4C |     |        |
| 403/06                   |      | 8829-4C |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁) 最終頁に続く

|                           |   |
|---------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平3-12090    | (71)出願人<br>富士写真フィルム株式会社<br>神奈川県南足柄市中沼210番地  |
| (22)出願日<br>平成3年(1991)2月1日 | (72)発明者<br>岡田 久<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フィルム株式会社内<br>(72)発明者<br>八木原 盛夫<br>神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真<br>フィルム株式会社内<br>(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名) |

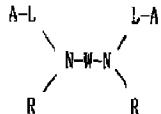
(54)【発明の名称】複素環基を有するアミン化合物

(57)【要約】

【構成】 下記一般式(1)で表される複素環基を有するアミン化合物一般式(1)

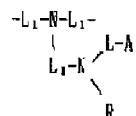
化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として有用である。

【化16】



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基、Rは水素原子又はA-L-、Lはアルキレン基、Wは炭素数2以上のアルキレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は式

【化17】



(式中L<sub>1</sub>は炭素数2以上のアルキレン基を表わす)を表わす。

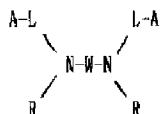
【効果】この化合物は金属イオン遮蔽剤、特にハロゲン

1

## 【特許請求の範囲】

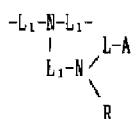
【請求項 1】 下記一般式（1）で表されるアミン化合物。  
一般式（1）

[化1]



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基を表わす。R-は水素原子又はA-L-を表わす。Lはアルキレン基を表わす。Wは、炭素数2以上のアルキレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は式

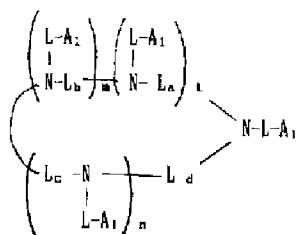
[45.2]



(式中、 $L_1$  は炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす) を表わす。

【請求項 2】 下記一般式(2)で表されるアミン化合物、一般式(2)

[113]



式中、A<sub>1</sub> はイミダゾリル基を表わす、L はアルキレン基を表し、L a、L b、L c 及びL d はそれぞれ炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす。1、m及びn はそれぞれ0、1 又は2 を表わす。ただし、1+m+n は1 以上である。

#### 【発明の詳細な説明】

卷之三

【産業上の利用分野】本発明は、金属イオン遮蔽剤として有用であり、特にハロゲン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤の中間体として有用な新規なアミン化合物に関する。 40

[0 0 0 2]

【従来の技術】従来、類似化合物として

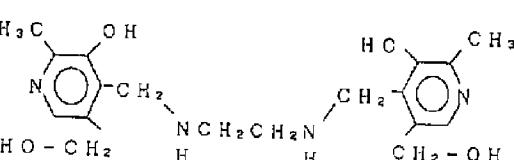
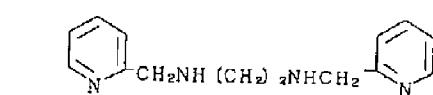
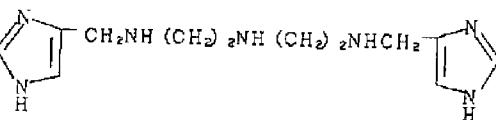
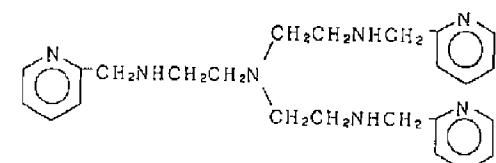
[0003]

【化4】

30

[0 0 0 4]

[15]





して例示したものが挙げられる。又、一般式(1)、(2)においてLで表されるアルキレン基は同じでも異なっていてもよい。

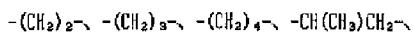
【0022】 $L_1$ 、 $L_a$ 、 $L_b$ 、 $L_c$ 、 $L_d$ 及びWとしての、炭素数2以上のアルキレン基は直鎖状、分歧状又は環状であってもよい。 $L_1$ 、 $L_a$ 、 $L_b$ 、 $L_c$ 、 $L_d$ 及びWは置換基を有してもよく、置換基としてはAの置換基として例示したものが挙げられる。又、一般式(1)において $L_1$ で表されるアルキレン基は同じでも異なっていてもよい。

【0023】これらの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0024】Wの具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0025】

【化9】



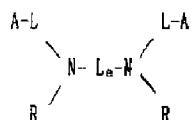
【0026】 $L_1$ 、 $L_a$ 、 $L_b$ 、 $L_c$ 、 $L_d$ 及びWのアルキレン基として好ましいのはエチレン基又はトリメチレン基である。

【0027】一般式(1)で表される化合物は好ましくは下記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される。

【0028】一般式(1a)

【0029】

【化10】

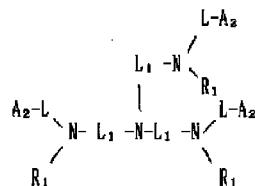


【0030】式中、A、L、Rは一般式(1)のそれと同義である。L<sub>e</sub>は前述したWの炭素数2以上のアルキレン基と同義である。

【0031】一般式(Ib)

【0032】

【化11】

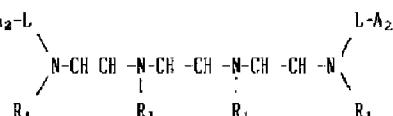


【0033】式中、L、 $L_1$ は一般式(1)のそれと同義である。 $A_2$ はイミダゾリル基を表わす。 $R_1$ は一般式(1)のRと同義であり、好ましくは水素原子である。

【0034】一般式(Ic)

【0035】

【化12】



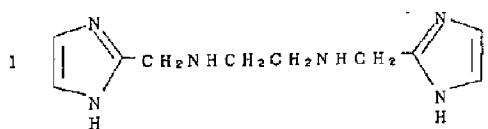
【0036】式中、Lは一般式(1)のそれと同義である。 $A_2$ 及び $R_1$ は一般式(1b)のそれと同義であり、 $R_1$ は、好ましくは水素原子である。

【0037】以下に、本発明の化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

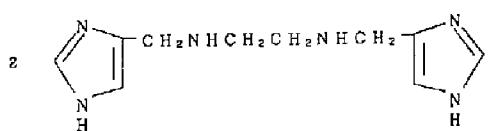
【0038】

【化13】

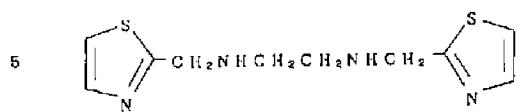
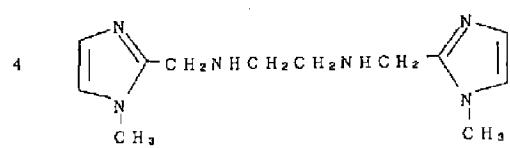
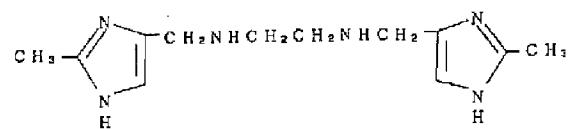
7



8



3

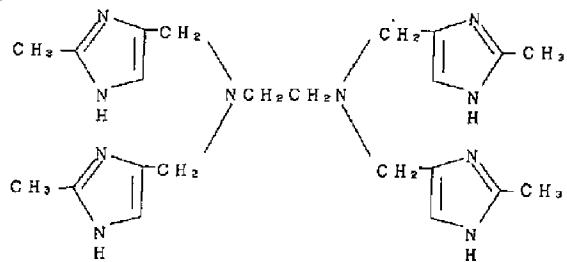


【0039】

30 【化14】

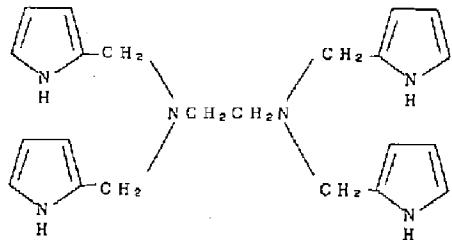
9

7

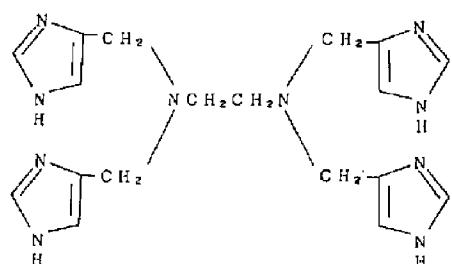


10

8



9

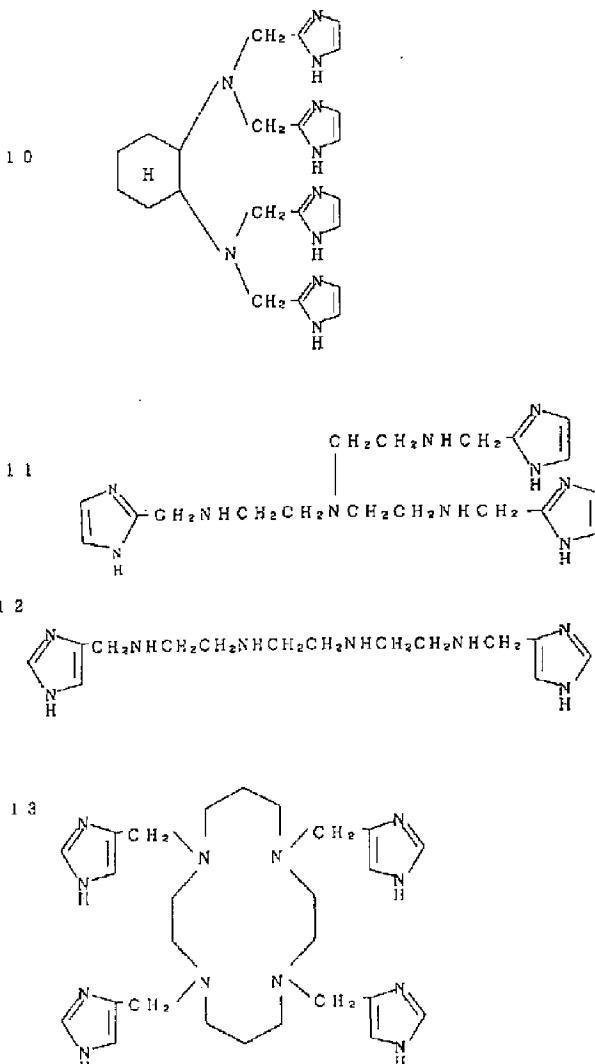


【0040】

【化15】

11

12



【0041】本発明のアミン化合物は、例えば下記に示す方法により合成できる。

【0042】即ち、カルボニル基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールとアミン化合物から水添反応により合成できる。本発明における上記反応は通常、溶媒中で行われる。溶媒としては反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利に進行する。水添反応に用いる触媒としては、活性炭担持したパラジウム、白金、コバルトの他、ラネニッケル等を用いることができる。

【0043】又、アミノ基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールのアミノ基のアルキル化によっても構成できる。

【0044】アルキル化に際しては、塩基存在下で行うことが好ましく、塩基としては、アルカリ又は三級アミン（トリエチルアミン等）が挙げられ、通常アルキル化剤に対して等モル～10倍、好ましくは等モル～4倍モル使用する。反応は通常、溶媒中で行い、溶媒は反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利

30 に進行する。

【0045】反応は通常、0℃～100℃で行うが、好ましくは10℃～60℃で行う。

#### 【0046】

【作用及び発明の効果】本発明の上記一般式（1）、（2）で表されるアミン化合物は、例えば金属イオン遮蔽剤として写真処理液、キレート滴定用、又は医療用の分析試薬、医薬等への使用に有用であり、この金属キレート化合物は酸化剤、特にハロゲン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として

40 有用である。

【0047】次に、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げる。

#### 【0048】

##### 【実施例1】化合物1の合成

イミダゾール-2-カルボキシアルデヒド10.0g (0.104mol) およびエチレンジアミン2.98g (0.0496mol) をエタノール100mlに溶解させ、室温にて水添した (10%Pd-C 1.0g H<sub>2</sub> 2 atm)。触媒を濾別した後、溶媒を約半分まで減圧留去し、濃塩酸52.7gを加えた。析出した固

13

体を濾取し、水／エタノール／アセトニトリルにて再結晶することにより目的化合物1の四塩酸塩を15.6 g 得た。

(0.0426 mol) 得た。

\* 【0049】 収率41%、融点255~257°C (分解)。

元素分析値 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub> · 4HClとして、

| H | C | N | C1 |
|---|---|---|----|
|---|---|---|----|

計算値(%) : 5.51 32.81 22.95 38.73

実測値(%) : 5.34 32.68 22.99 38.45

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

δ 3.24 (s 4H)

δ 4.50 (s 4H)

δ 7.52 (s 4H)

【0051】

※塩・二水和物17.1 g (0.0425 mol)を得た。

イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド19.3 g  
(0.20 mol)、およびエチレンジアミン6.0 g

\* 【0052】 収率43%、融点248~249°C (分解)。

(0.10 mol) をメタノール400 mlに溶解させ、実施例1と同様な方法により目的化合物2の四塩酸※

【0053】

元素分析値 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub> · 4HCl · 2H<sub>2</sub>Oとして、

| H | C | N | C1 |
|---|---|---|----|
|---|---|---|----|

計算値(%) : 6.02 29.87 20.90 35.26

実測値(%) : 6.02 29.96 21.02 35.18

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

δ 3.61 (s 4H)

δ 4.59 (s 4H)

δ 7.80 (s 2H)

δ 8.85 (s 2H)

【0054】

★せ、実施例1と同様な方法により目的化合物3の四塩酸塩14.1 g (0.0355 mol)を得た。

2-メチル-4-ホルミルイミダゾール23.1 g  
(0.210 mol) とエチレンジアミン6.0 g 30解)。

\* 【0055】 収率36%、融点244~246°C (分

(0.10 mol) をメタノール400 mlに溶解させ★ 【0056】

元素分析値 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> · 4HClとして、

| H | C | N | C1 |
|---|---|---|----|
|---|---|---|----|

計算値(%) : 6.14 36.57 21.32 35.98

実測値(%) : 6.05 36.36 21.19 35.78

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

δ 2.65 (s 6H)

δ 3.54 (s 4H)

δ 4.49 (s 4H)

δ 7.58 (s 2H)

【0057】

させ、実施例1と同様な方法により目的化合物4の四塩酸塩-水和物を32.3 g (0.0784 mol) 得た。

1-メチル-2-ホルミルイミダゾール22.0 g  
(0.20 mol) とエチレンジアミン5.80 g  
(0.0967 mol) をメタノール300 mlに溶解

\* 【0058】 収率81%、融点236~237°C。

【0059】

元素分析値 C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> · 4HCl · H<sub>2</sub>Oとして、

| H | C | N | C1 |
|---|---|---|----|
|---|---|---|----|

計算値(%) : 6.36 34.97 20.39 34.40

実測値(%) : 6.24 34.99 20.41 34.25

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

15

$\delta$  3. 39 (s 4H)  
 $\delta$  3. 94 (s 6H)  
 $\delta$  4. 60 (s 4H)  
 $\delta$  7. 55 (s 4H)

## 【0060】

## 【実施例5】化合物5の合成

チアゾール-2-カルボキシアルデヒド5. 30 g  
 $(0.0468\text{ mol})$  とエチレンジアミン1. 30 g  
 $(0.0216\text{ mol})$  をメタノール50m1に溶解さ\*

\*せ、実施例1と同様な方法により目的化合物5の二塩酸塩1. 20 g ( $3.67 \times 10^{-3}\text{ mol}$ )を得た。

【0061】収率17%、融点209~211°C (分解)。

## 【0062】

元素分析値 C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> · 2HClとして、

|   |   |   |   |    |
|---|---|---|---|----|
| H | C | N | S | C1 |
|---|---|---|---|----|

計算値(%) : 4. 93 36. 70 17. 12 19. 59 21. 66

実測値(%) : 4. 91 36. 69 16. 92 19. 63 21. 65

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

$\delta$  3. 65 (s 4H)  
 $\delta$  4. 75 (s 4H)  
 $\delta$  7. 76 (d 2H)  
 $\delta$  7. 94 (d 2H)

## 【0063】

## 【実施例6】化合物6の合成

\*の二塩酸塩を96. 0 g ( $0.327\text{ mol}$ ) 得た。

フルフラール202 g (2. 1mol) とエチレンジアミン60. 1 g (1. 0mol) をエタノール600m

【0064】収率33%、融点180°C以上(分解)。

## 【0065】

1に溶解し、実施例1と同様な方法により目的化合物6\*

元素分析値 C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 2HClとして、

|   |   |   |    |
|---|---|---|----|
| H | C | N | C1 |
|---|---|---|----|

計算値(%) : 6. 19 49. 16 9. 55 24. 18

実測値(%) : 6. 05 48. 92 9. 48 24. 17

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm

$\delta$  3. 42 (s 4H)  
 $\delta$  4. 38 (s 4H)  
 $\delta$  6. 51 (m 2H)  
 $\delta$  6. 68 (m 2H)  
 $\delta$  7. 64 (m 2H)

## 【0066】

★し、実施例2と同様な方法により目的化合物7の1/2水和物を20. 7 g ( $0.0465\text{ mol}$ ) 得た。

2-メチル-4-ホルミルイミダゾール23. 1 g  
 $(0.210\text{ mol})$  とエチレンジアミン3. 1 g  
 $(0.050\text{ mol})$  をメタノール300m1に溶解★

【0067】収率93%、融点214~216°C (分解)。

## 【0068】

元素分析値 C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>10</sub> · 1/2H<sub>2</sub>Oとして、

|   |   |   |
|---|---|---|
| H | C | N |
|---|---|---|

計算値(%) : 7. 47 59. 30 31. 43

実測値(%) : 7. 47 59. 40 31. 16

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O+HCl) δ ppm

$\delta$  2. 35 (s 12H)  
 $\delta$  3. 14 (s 4H)  
 $\delta$  4. 02 (s 8H)  
 $\delta$  7. 25 (s 4H)

## 【0069】

ピロール-2-カルボキシアルデヒド50 g ( $0.52$

## 【実施例8】化合物8の合成

50. 6 mol)、エチレンジアミン7. 5 g ( $0.125\text{ mol}$ )

17

o 1) をメタノール 500 ml に溶解させ、実施例 2 と  
同様な方法により目的化合物 8 を 8.5 g (0.022  
mol) 得た。

18

\* 【0070】 収率 18%、融点 143~144°C。  
【0071】

元素分析値 C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>

|   |   |   |
|---|---|---|
| H | C | N |
|---|---|---|

計算値 (%) : 7.50 70.18 22.32

実測値 (%) : 7.57 70.40 22.15

<sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD) δ p.p.m.

δ 2.50 (s 4H)

δ 3.45 (s 8H)

δ 5.92 (m 4H)

δ 6.00 (m 4H)

δ 6.66 (m 4H)

【0072】

※し、実施例 2 と同様な方法により目的化合物 9 の二水和物を 27.4 g (0.066 mol) 得た。収率 66 %。

【実施例 9】 化合物 9 の合成  
イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド 42.3 g  
(0.44 mol) とエチレンジアミン 6.0 g (0.10 mol) をメタノール (0.10 mol) に溶解※

元素分析値 C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>10</sub> · 2H<sub>2</sub>O として、

|   |   |   |
|---|---|---|
| H | C | N |
|---|---|---|

計算値 (%) : 6.78 51.91 33.63

実測値 (%) : 6.74 51.93 33.56

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ p.p.m.

δ 2.50 (s 4H)

δ 3.57 (s 8H)

δ 6.91 (s 4H)

δ 7.68 (s 4H)

【0074】

★ 0 mol に溶解し、実施例 1 と同様な方法により目的化合物 11 の六塩酸塩・三水和物を 15.3 g (0.023

トリス(2-アミノエチル)アミン 6.78 g (0.030 2 mol) 得た。

46.4 mol) とイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド 14.0 g (0.153 mol) をメタノール 10 ★ 【0075】 収率 50%。融点 107~109°C。  
【0076】

元素分析値 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>10</sub> · 6HCl · 3H<sub>2</sub>O として、

|   |   |   |    |
|---|---|---|----|
| H | C | N | Cl |
|---|---|---|----|

計算値 (%) : 6.42 32.79 21.24 32.26

実測値 (%) : 6.33 32.58 21.06 32.22

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ p.p.m.

δ 3.02 (t 6H)

δ 3.43 (t 6H)

δ 4.75 (s 6H)

δ 7.60 (s 6H)

【0077】

解し、実施例 1 と同様な方法により目的化合物 12 の六塩酸塩・二水和物を 23.6 g (0.0421 mol) 得た。

【実施例 11】 化合物 12 の合成  
イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド 19.3 g  
(0.20 mol) とトリエチレンテトラミン 14.6 g (0.0998 mol) をメタノール 300 ml に溶

【0078】 収率 42%。融点 200~201°C。  
【0079】

元素分析値 C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub> · 6HCl · 2H<sub>2</sub>O として、

|   |   |   |    |
|---|---|---|----|
| H | C | N | Cl |
|---|---|---|----|

計算値 (%) : 6.47 29.96 19.97 37.90

実測値 (%) : 6.31 29.78 19.86 38.11

19

20

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm  
 δ 3.58 (s 4H)  
 δ 3.60 (s 8H)  
 δ 4.58 (s 4H)  
 δ 7.78 (s 2H)  
 δ 8.87 (s 2H)

【0080】

【実施例12】化合物13の合成

1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン5.

2 g (0.026 mol) とイミダゾール-4-カルボ 10 解。

キシアルデヒド12.0 (0.125 mol) をメタノール150mlに溶解し、実施例1と同様の方法により

目的化合物13の八塩酸塩・三水和物を6.10 g

(7.04 × 10<sup>-3</sup> mol) 得た。

【0081】収率27%。融点247～248°C (分

【0082】

元素分析値 C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>N<sub>12</sub> · 8HCl · 3H<sub>2</sub>Oとして、

| H              | C     | N     | Cl    |
|----------------|-------|-------|-------|
| 計算値 (%) : 6.28 | 36.04 | 19.40 | 32.73 |
| 実測値 (%) : 6.41 | 36.28 | 19.67 | 32.48 |

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O) δ ppm  
 δ 2.19 (tt 4H)  
 δ 3.10 (s 8H)  
 δ 3.27 (s 8H)  
 δ 4.32 (s 8H)  
 δ 7.71 (s 4H)  
 δ 8.85 (s 4H)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 C 7/42

7915-2H